PAT-NO:

JP361093603A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61093603 A

TITLE:

MANUFACTURE OF MAGNETIC PARTICLE

PUBN-DATE:

May 12, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAKEUCHI, HIROMI HATTORI, MASAYUKI KASAI, KIYOSHI SAKURAI, NOBUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD N/A

APPL-NO:

JP59214241

APPL-DATE: October 15, 1984

INT-CL (IPC): H01F001/11, G03G009/08, C09D005/23, C09D011/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To facilitate the control of the amount of inclusion of magnetic powder, by mechanically mixing vinyl polymer particles, whose diameter range is 0.5 \(\text{300}\text{um}, \) and the magnetic powder, whose average diameter is less than 1/5 the average diameter of said polymer particles under the temperature condition of the glass transition point of the polymer particles, and attaching the magnetic powder on the surface of the vinyl polymer particles.

CONSTITUTION: Vinyl polymer particles has a glass transition point of 40°C or more and a diameter range of 0.5□300µm. The particles are mixed with magnetic powder, whose average diameter is less than 1/5 the average diameter of said polymer particles, mechanically under the temperature conditions less than the glass transition point of said vinyl polymer particles. The magnetic powder is attached to the surface of the vinyl polymer particles. For example, the polymer particles comprises the copolymer of stylene/butylacrylate, whose diameters are approximately uniform, and in which about 84% of particles have the average diameter of 10µm and the diameter range of 8□12µm. Said particles are mixed with magnetite, which corresponds to 40% of said polymer particles and has the average diameter of 0.5µm, by using an automatic mortar. The mixing is carried out for 60min at a temperature of 25°C, and the magnetic particles are obtained.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

19日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭61-93603

 (9) Int Cl	1/11 9/08 5/23	識別記 号 101	庁内整理番号 7354-5E 7381-2H 6516-4J		❸公開		, 190	86) 5月12日
	11/00		6770—4 J	審査請求	未請求	発明の数	1	(全7頁)

図発明の名称 磁性粒子の製造方法

②特 願 昭59-214241

22出 願 昭59(1984)10月15日

⑫発	明	者	竹	内	博	美	東京都中央区築地2丁目11番24号 内	日本合成ゴム株式会社
⑫発	明	者	服	部	雅	幸	東京都中央区築地2丁目11番24号 内	日本合成ゴム株式会社
⑫発	明	者	笠	井		澄	東京都中央区築地2丁目11番24号 内	日本合成ゴム株式会社
⑫発	明	者	桜	井	信	夫	東京都中央区築地2丁目11番24号 内	日本合成ゴム株式会社
①出 ②代	願理	人人		で 日本 大	ム株式会	会社	東京都中央区築地2丁目11番24号	

明 細 書

1. 発明の名称 磁性粒子の製造方法
2. 特許請求の範囲

1)ガラス転移点が40℃ 以上でありかつ粒径範囲が 0.5~300 μm であるビニル系ポリマー粒子と、このポリマー粒子の平均粒径の1/5 以下の平均粒径を有する磁性粉とを、前記ビニル系ポリマー粒子のガラス転移点以下の温度条件下にかって機械的に混合し、ビニル系ポリマー粒子の表面に磁性粉を付着せしめることを特徴とする磁性粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子写真等における静電荷像現像用の磁性トナーをはじめとする多く分野において利用することのできる磁性粒子の製造方法に関するものである。

[従来の技術]

磁性粒子は電子写真、静電印刷等において用いられる静電荷像現像用の磁性トナー、塗料、イン

中、イオン交換樹脂、樹脂成型品、生物学的担体、 固定化酵素担体、免疫血清学的診断薬担体、医薬 投与担体などの多くの分野において用いられてい る。

従来、磁性粒子の製造方法として提唱された、 あるいは行なわれてきた代表的な方法としては、 磁性粉を粘着性樹脂かよび用途に応じて必要とされる稲々の添加剤と共にニーダー等で溶融混練し、 冷却後ジョー クラツシャー等で租粉砕し、さら にジェットミル等で数粉砕し、分級後に必要に応 じて球状化処理を行なつて磁性粒子を得る方法が ある。

しかし、この方法では、磁性粉および添加剤を粘着性樹脂中に均一に分散させることは極めて困難であり、このような磁性粉等の分散状態の不均一から生ずる問題点として、磁気特性のむらかよび電気的特性のむらが挙げられる。また、この粉砕法においては、多数の工程を必要とすることがら製造が容易でなく、しかも多大の労力ならびにエネルギーを要する。

これらの粉砕法によっる4-84730号公報、特開昭 54-84731号公報、特開昭 57-53756 号公報、特開昭 57-53756 号公報、特開昭 57-83756 号公報、特開昭 57-81271号公報、特開昭 58-80650 号院昭 58-80650 号帝昭 58-80650 号帝

また、粒子が球状であり、粒径の揃つた磁性粒子を得る方法としては、PCT公開特許WO 8 3 / 0 3 9 2 0 号公報に開示されているものがある。

この方法においては、まずはじめに単分散なシード粒子中に油溶性開始剤を吸収させた後、シクロヘキサノール、トルエンなど不活性溶剤と架橋性モノマーを吸収させて重合し、多孔質な単分散

圧力定着性などの特性を満足することができない という問題を生ずる。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は新規な磁性粒子の製造方法でありり、その目的は、従来の粉砕法、歴濁重合法などの有する、製造工程数が多いこと、磁性粉の欠点を角畳のパントロールが困難であること、等の欠よって得るな性粒子をきわめて簡易なブロセントロールを容易に行なりことのある。

[問題点を解決するための手段]

本発明の特徴とするところは、ガラス転移点が40℃以上でありかつ粒径範囲が0.5~300μmであるビニル系ポリマー粒子と、このポリマー粒子の平均粒径の1/5 以下の平均粒径を有する磁性粉とを、前記ビニル系ポリマー粒子のガラス転移点以下の温度条件下において機械的に混合し、ピニル系ポリマー粒子の表面に磁性粉を付着せしめる点にある。

粒子を得る。この時、官能満をもつた度合性単量体を共重合させたり、後に多孔質ポリマーを記書をしてポリットを記書を付与する。次でで2個の鉄車たは他の数を含有する水溶液中に分散させ、PHを上げて金額を水酸化物の形で析出させ、PHを上げて金額を水酸化物の形で析出されば加熱して磁性ラテックスを製造する。

この方法により、1~20 Amの範囲の大きさで極めて粒径の揃つた、しかも細かい磁性体がポリマー粒子中に均一に分散している磁性ポリマー粒子が得られる。

この方法ではポリマー粒子を多孔質にはポリマー粒子を多孔質にはポリマー粒子を多孔質になる。 ために なん ない がい がい かん ない かん ない かん ない かん ない かん ない かい として要求される 熱定着性 あるに ない トナーとして要求される 熱定着性 あるに

以下、本発明を詳細に説明する。

前記ピニル系ポリマー粒子の製造に用いることのできるピニル単量体としては、スチレン、αーメチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジピニルペンゼン等の芳香族ピニル単単体、酢酸ピニル、プロピオン酸ピニル等のピ

ニルエステル類、アクリロニトリルなどの不飽和 ニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリ レート、エチルアクリレート、エチルメタクリレ - ト、プチルアクリレート、プチルメタクリレー ト、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチ ルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレー ト、ラウリルメタクリレート、エチレングリコー ルジアクリレート、エチレングリコールジメタク リレートなどのエチレン性不飽和カルポン酸アル キルエステルなどを例示することができる。また、 ブタジェン、イソプレンなどの共役ジオレフイン なども使用することができる。そのほかにもアク リルアミド、メタクリルアミド、グリンジルアク リレート、グリシジルメタクリレート、N-メチ ロールアクリルアミド、N-メチロ-ルメタクリ ルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートなど、ジア リルフタレート、アリルアクリレート、アリルメ タクリレートなどを目的に応じて使用することも できる。

ポリマー粒子の粒径が3004mを超えると、該粒子が摩擦混合時に破砕されてしまい、球状の磁性 粒子を得ることができないという問題を生ずる。

本発明においては、既述のビニル系ポリマー粒 子と磁性粉とを、単に機械的に混合することによ 前記ビニル系ポリマー粒子は、上述のようなビニル単貨体を、通常用いられる懸濁重合あるいは乳化重合によつて重合することにより容易に製造することができる。また、特公昭 57-243 69号公報に開示されている彫濁重合法を採用することもでき、この方法によれば粒径の均一な磁性粒子を得ることが可能となり、その点で有利である。

このようにして得られるビニル系ポリマー粒子は、ポリマーのガラス転移点が40℃ 以上であることを要する。ポリマーのガラス転移点が40℃に潰ない場合は、ポリマー粒子と磁性粉との機械的を摩擦混合が円滑に行なわれにくく、またかりに混合を行なつたとしても、ポリマー粒子が潰れて相互に融着し、いわゆるプロツキキングを生することとなり、好ましくない。

また、このビニル系ポリマー粒子は、その粒径が 0.5~300μm、好ましくは 1~70μm の範囲内にあることを要する。ポリマー粒子の粒径が 0.5μmに満ない場合には、摩擦混合時におけるポリマー粒子粉の流動性が低下して作業性が悪化し、

り、ビニル系ポリマー粒子の表面に磁性粉が付着 してなる磁性粒子を得るととができ、そして、磁 性粒子を確実に良好な状態で得るためには、混合 温度、混合時間等を適宜設定する必要がある。

混合操作は、空気あるいは窒素などの気体中で行う乾式混合、もしくは水などの液体の存在下において行う運式混合のいずれであつてもよいが、水を用いた運式混合においては、ビニル系ポリマー粒子として、その表面が疎水性を有するものを用いることが好ましい。

混合は、系全体の巨視的温度が、ビニル系ポリマー粒子を構成するポリマーのガラス転移点を超 たない範囲で行なわれるととを要し、通常、室温 下において行なわれる。混合系の温度がビニル系 ポリマー粒子におけるポリマーのガラス転移点を 越えるような場合には、系を冷却する必要がある。

乾式混合においては、乳鉢、自動乳鉢、V型タンプラー、ヘンシェルミキサーなどを用いることができ、湿式混合においては、湿式ミル、湿式サンドミル、湿式コーレスミキサーなどを用いるこ

とができる。これらの混合装置の材質としては、 陶磁器、ステンレス、大理石等を使用できるが、 混合時に受ける衝撃により傷つくようなものであ つてはならない。

混合時間は、用いる混合接置、被混合体であるとこれがリマー粒子かよび磁性粉の乳針を発生した。例えば、混合時間は透常を用いる場合には、混合時間は通常の120分程度とするのが好ました。混合時間がというでは、これがリマー粒子に変形が生ずる。現合時間はこれがよった。ならなった。これがより、これがより、これでは、混合時間程度とするのが好ましい。

混合操作が終了した段階において、ビニル系ポリマー粒子に付着しない磁性粉がある場合には、磁性粒子と磁性粉とをたとえば水平流形重力分級 装置で分別して磁性粒子のみをとり出し、残つた 磁性粉は再度利用するようにしてもよい。

るためには乾式混合が好ましい。乾式混合によつてビニル系ポリマー粒子の表面に磁性粉を付着させた後さらに混合を続けると、ビニル系ポリマー粒子と磁性粉とは強固に結合し、これをたとえば水中に分散しても磁性粉がビニル系ポリマー粒子より離脱することがない。

本発明においては、磁性粒子の改質のため、例 えば既述のビニル系ポリマー粒子あるいは磁性粉 を種々の薬剤によつて表面処理することができ、 また磁性粒子の用途などに応じて種々の添加剤を 加えて混合操作を行なりことができる。

例えば、ビニル系ポリマー粒子と磁性粉との化学的結合をより確実にするために、ビニル系ポリマー粒子の表面をあらかじめシランカップリング 別などによつて被覆処理することが好ましい。

また、本発明によつて得られる磁性粒子を電子写真等における静電荷像現像用の磁性トナーとして用いる場合には、ビニル系ポリマー粒子と磁性粉との混合時にカーボンブラックあるいは育、赤、黄、緑等の有彩色顔料などを加えることもできる。

本発明において、混合によつてビニル系ポリマ - 粒子の装面に磁性粉が付着して脱離しなくたる ことのメカニズムは必ずしも明らかではないが、 本発明は、一般に固体や粉体に機械的エネルギー を加え、いわゆるメカノケミカル現象を誘起させ ると、固体に付着した粉体は脱離されにくくなる という現象を利用したものである。このメカニズ ムは、まず固体(ビニル系ポリマー粒子)と粉末 (磁性粉)とが摩擦により生ずる貯電気によつて 密潜し、その後局所的に生ずる摩擦熱によつてポ リマー粒子の表面の一部が瞬間的に軟化ないしは 溶融した状態となる結果、両者が強固に接着する ものと考えられる。そのために、用いるポリマー 粒子は熱可塑性のものであることが好ましいが、 磁性粉がポリマー粒子表面の凹凸にはめこまれる 状態で付着する場合には、該ポリマー粒子が熱可 塑性のものである必要はない。ヒニル呆ポリマー 粒子と磁性粉とを湿式混合あるいは乾式混合する ことにより、該ポリマー粒子の表面に磁性粉が付 着することとなるが、静電気による付着を利用す

ただし、有彩色顔料を加えてカラートナーとする場合には、これら顔料の呈色性を阻害しないように、磁性粉としてアー酸化鉄のような淡色のものを用いることが必要である。

[実施例]

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、「ヵ」は重量がを表わす。

寒施例1

あつた。

このようにして得られた磁性粒子について、その状態ならびにポリマー粒子に対する磁性粉の結 合強度などを知るために、以下の実験を行なつた。

(a) 磁性粒子を走査型電子顕微鏡によつて観察したところ、この磁性粒子は、ポリマー粒子の表面のほぼ全体が磁性粉によつて優われた状態であることが確認された。この顕微鏡写真(倍率2000倍)を第1図に示す。

(b) 磁性粒子の粒径分布を粒度分布測定器「コールターカウンタータイプ I 型」(コールター社製)を用いて、0.2~80 μm の範囲について測定をしたところ、10~12 μm の範囲に単一のピークが得られた。これより未吸着のマグネタイトはほとんど存在しないことがわかつた。

(c) 磁性粒子108を水2008 に入れ、ホモミキサーを用いて回転数5000r.p.mで5 分間にわたつて攪拌を行なつた。この後、水を分離し上記(b) と同様にして粒径分布を測定したところ、10~124mの範囲に単一のピークが得られた。この

実施例 2

平均粒径が 4 μm で、粒径がほぼ均一を、スチレンよりなるポリマー粒子(ガラス転移点: 100 ℃)と、このポリマー粒子の 70 % に相当する平均粒径が 0.3 μm のマグネタイト「EPT 5 0 0 J(戸田工業㈱製)とを湿式のボールミルによつて 1 7 時間混合した。このときの混合温度は 2 9 ℃ であった。

この結果、マグネタイトがポリマー粒子の表面を完全に覆つた状態の磁性粒子が得られた。 実施例3

平均粒径が16μmで、15~17μm の範囲の粒径を有する粒子が90% 以上存在する粒径の均一な、ステレン/メチルメタクリレート/4ーピールピリジン共重合体(重量比40/40/20)とのなるポリマー粒子(ガラス転移点:95℃)と、このポリマー粒子の30% に相当する平均粒径の0.1μmのマグへマイトとを自動乳鉢を用い、温度34℃ で40分間混合した。その結果、マグペマイトがポリマー粒子の要面を完全に複つた状態の

ことから、攪拌によるマグネタイトのポリマー粒子からの分離は、ほとんど生じなかつたことがわかつた。

(d)上記(c)において、水200gの代りにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを5 多含む水200gを用いて、同様に実験を行なつた。結果は上記(c)の場合と同じであり、マグネタイトのポリマー粒子からの分離は認められなかつた。

(e) 磁性粒子 1.0 8 をトルエン100 ml 中に入れ、 室温で2 4 時間放置後、回転数 4000 m.p. m. T. 1 0 分間にわたつて遠心分離し、その結果沈降 た成分を採取して乾燥させ、0.3 4 0 8 の固形成分 を得た。(なお、磁性粒子中におけるマグネタイトの理論量は 2 8.6 % である。) この固形成分を マツフル炉中で、温度 700℃で 8 時間にわたので か熟して灰化させたところ、18 %の重量減成分 であり、この重量減に相当する成分はポリマーの であり、このことが判明した。 イトと強固に結合していることが判明した。

磁性粒子が得られた。

実施例 4

実施例1で用いたポリマー粒子と、このポリマー粒子の30% に相当するフェライトと、ポリマー粒子の10% に相当するカーボンブラックとをヘンシエルミキサーを用い、温度25℃ で30分間混合した。その結果、黒色度の高い、色相の優れた磁性粒子が得られた。

奥施例 5

比較例1

実施例2におけるポリマー粒子のかわりに、これと同じ材質で平均粒径が400μmのポリマー粒子を調製して用いたほかは、実施例2と同様の操作を行なつて磁性粒子を得た。この磁性粒子は、ポリマー粒子が混合中に破砕されて生じた微細な磁性粒子片を多量に含有するものであつた。

このことから、ポリマー粒子の粒径が過大であると、ポリマー粒子と磁性粉との混合中に該ポリマー粒子が機械的衝撃によつて割れやすく、所期の粒径分布を有する球形の磁性粒子を形成するととが困難であることが確認された。

比較例 2

実施例1におけるポリマー粒子のかわりに、ガラス転移点が38℃のスチレン/ブチルアクリレート共重合体(重合比12/28)よりなるポリマー粒子を用いたほかは、実施例1と同様の操作を行なつて磁性粒子を得た。この磁性粒子は、ブロッキングがはなはだしく、実用に供し得ないものであつた。

量の磁性粉がポリマー粒子の表面に付着すること。 なく残存した。

このことから、磁性粉の粒径がポリマー粒子の粒径に比して過大であると、両者の混合による結着が不十分となり、磁性粉が所期の分布状態でポリマー粒子表面に付着してなる磁性粒子を形成することが困難であることが確認された。

[発明の効果]

本発明は、実施例の説明からも明らかなように、特定のビニル系ポリマー粒子と磁性粉とを混合する簡易なプロセスにより、ビニル系ポリマー粒子の表面に磁性粉が強固に付着してなる磁性粒子を容易に製造することができ、きわめて実用性が高い。

さらに、本発明は、ビニル系ポリマー粒子と磁性粉との混合比を調整することにより、ビニル系ポリマー粒子の表面に付着する磁性粉の量をコントロールすることが可能となり、したがつて所期の磁気特性を有する磁性粒子を容易に製造することができる利点を有する。

このととから、ポリマー粒子におけるポリマー のガラス転移点が過小であると、このガラス転移 点より低い温度条件下において混合操作を行なつ たとしても、ポリマー粒子同志の融着を防止する ことが困難であることが確認された。

比較例3

実施例1における混合温度を80℃としたほかは、実施例1と同様にして磁性粒子を得た。この磁性粒子は変形ならびにプロッキングの発生が著しく、実用に供し得ないものであつた。

このことから、混合温度がポリマー粒子におけるポリマーのガラス転移点より高いと、混合操作中におけるポリマー粒子の変形あるいはポリマー粒子同志の融着を防止することが困難であることが確認された。

比較例 4

実施例1における磁性粉のかわりに、これと同様の材質で平均粒径が2.2 μmのものを用いたほかは、実施例1と同様にして磁性粒子を得た。この磁性粒子はその表面が粗い状態にあり、しかも多

本発明の製造方法によつて得られた磁性粒子は多く分野において利用することができ、例えば、電子写真、静電印刷等における静電荷像現像用の磁性トナー、強料、インキ、イオン交換樹脂、樹脂成形品、液晶スペーサ、パイオ粒子、磁性ゲル化剤、触媒の担持体、吸着剤、クロマト充填剤等に用いることができる。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法によつて得られた磁性粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

代理人 弁理士 大 井 正 j



持開昭61-93603(7)

手 統 補 正 書(自発)

昭和60年10月9日

特件庁長官 宇 贺 道 郎 殿

1. 事件の表示

特願昭59-214241号

2. 発明の名称

磁性粒子の製造方法

3.補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区築地二丁目11番24号

名 称 (417) 日本合成ゴム株式会社

4. 代 理 人

使 所 東京都台東区谷中 3 丁目 2 3 番 3 号

氏 名 (7875) 弁理士 大 井 正 沿電話 8 2 4 - 2 0 4 1



5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の間

(2)明細書の図面の簡単な説明の関

(3) 図面の第2図

特許庁 60.10.9

が式 審査

盆 / 109

(x 2000)

6.補正の内容

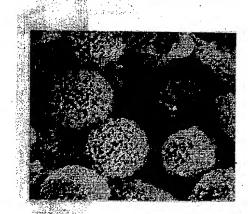
(1) 明都審第17頁第10行と第11行の間に以下の文章を加入する。

「この低性粒子の走査型電子顕微鏡写真(倍率 7500倍)を第2図に示す。」

②明相書第22頁第9行の「第1図」を「第1図 および第2図」に訂正する。

(3)別紙第2図を捕充する。

第 2 図



(×7500)